

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-099695

(43)Date of publication of application : 21.04.1998

(51)Int.Cl. B01J 35/02

B01D 53/86

B01J 23/63

B01J 23/58

B01J 37/02

(21)Application number : 09-082576 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.04.1997 (72)Inventor : NOBUTO YOSHIYASU
SUZUKI TADAMI
KURUMISAWA TOSHIMITSU
TOKUMITSU SHUZO
MATSUO HIROSHI
KIMOTO KENJI

(30)Priority

Priority number : 08206802 Priority date : 06.08.1996 Priority country : JP

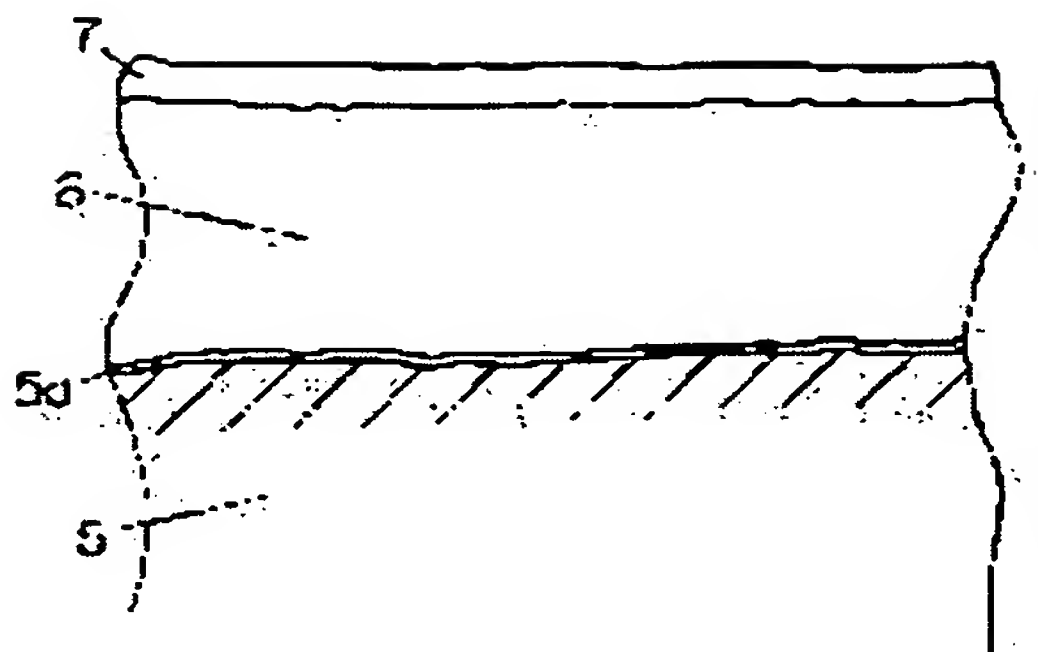
(54) CATALYTIC BODY AND ITS MANUFACTURE

BEST AVAILABLE CO.

BEST AVAILABLE CO.

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalytic body having small heat capacity and an excellent cleaning capability and capable of being used at a temperature in the range of 300-1,000°C.



SOLUTION: The catalytic body is provided on a metallic base 5 having a heated immobilized film 5a and includes an undercoat layer 6 of sintered oxides including at least cerium and aluminum, and a precious metal catalytic layer 7 provided on the undercoat layer 6. The catalytic body is obtained by coating the metallic base having a heated immobilized layer 5a with mixed water dispersion slurry of sintered oxides including at least cerium and aluminum with colloidal alumina or colloidal silica, after drying and burning, coating and impregnating the resultant product with a precious metal nitrate aqueous solution, and then drying and burning it.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-99695

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
B 0 1 J 35/02	3 1 1	B 0 1 J 35/02 3 1 1 A
B 0 1 D 53/86	Z A B	23/58 A
B 0 1 J 23/63		37/02 3 0 1 A
23/58		B 0 1 D 53/36 Z A B C
37/02	3 0 1	B 0 1 J 23/56 3 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-82576

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月1日

(31) 優先権主張番号 特願平8-206802

(32) 優先日 平8(1996) 8月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 延藤 吉保

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 鈴木 忠視

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 胡桃沢 利光

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

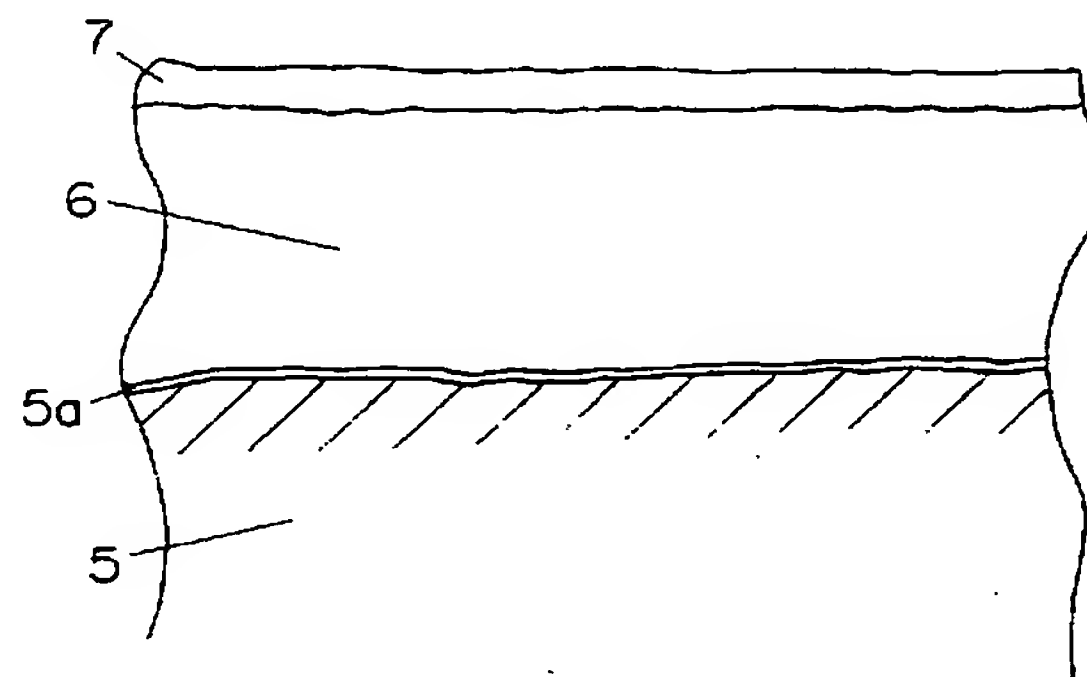
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熱容量が小さく浄化能力に優れ、300～1000℃の温度範囲で使用可能な触媒体を提供することを目的としている。

【解決手段】 加熱不動態化皮膜5aを有する金属基材5の上に設けられ、少なくともセリウムとアルミニウムとを含有する焼結酸化物によるアンダーコート層6と、アンダーコート層6の上に設けられた貴金属触媒層7とを有する触媒体およびその製造方法とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 加熱不動態化皮膜を有する金属基材の上に設けられ、少なくともセリウムとアルミニウムとを含有する焼結酸化物によるアンダーコート層と、アンダーコート層の上に設けられた貴金属触媒層とを有する触媒体。

【請求項2】 加熱不動態化皮膜を有する金属基材の上に設けられ、少なくともバリウムとセリウムとアルミニウムとを含有する焼結酸化物によるアンダーコート層と、アンダーコート層の上に設けられた貴金属触媒層とを有する触媒体。

【請求項3】 加熱不動態化皮膜を有する金属基材は、ステンレス鋼によるエキスパンドメタルである請求項1または2記載の触媒体。

【請求項4】 金属基材はステンレス鋼とし、CrとMoの重量含有率の合計が組成式(Cr+4Mo)において25重量%以上である請求項1または2に記載の触媒体。

【請求項5】 少なくともセリウムとアルミニウムとを含有する焼結酸化物とコロイド状アルミナもしくはコロイド状シリカとの混合水分散スラリーを加熱不動態化皮膜を有する金属基材上に塗布し、乾燥焼成後に貴金属硝酸塩水溶液を塗布含浸し、その後乾燥焼成することを特徴とする触媒体の製造方法。

【請求項6】 少なくともバリウムとセリウムとアルミニウムとを含有する焼結酸化物とコロイド状アルミナもしくはコロイド状シリカとの混合水分散スラリーを加熱不動態化皮膜を有する金属基材に塗布し、乾燥焼成後に貴金属硝酸塩水溶液を塗布含浸し、その後乾燥焼成することを特徴とする触媒体の製造方法。

【請求項7】 貴金属硝酸塩の水溶液は、白金ジニトロジアンミン硝酸溶液とパラジウムジニトロジアンミン硝酸溶液の少なくともいずれか一方を含むことを特徴とする請求項5または6記載の触媒体の製造方法。

【請求項8】 金属基材は、少なくとも雰囲気中の酸素が0.05～0.2容積%含有するガス中で加熱焼鈍処理したものである請求項5～7のいずれか1項記載の触媒体の製造方法。

【請求項9】 金属基材の表面を脱脂洗浄する洗浄工程と、金属基材の表面から水分を除去する水分除去工程と、窒素ガスを82～86容積%、水素ガスを2～4容積%、一酸化炭素ガスを2～4容積%、二酸化炭素ガスを9～11容積%および酸素ガスを0.05～0.2容積%を含有する混合ガス雰囲気中において、1000℃～1100℃の温度範囲で熱処理を行う熱処理工程とを有する触媒体の製造方法。

【請求項10】 金属基材の表面を脱脂洗浄する洗浄工程と、金属基材の表面から水分を除去する水分除去工程と、窒素ガスを40～50容積%、水素ガスを13～19容積%、一酸化炭素ガスを13～19容積%、二酸化

炭素ガスを20～24容積%および酸素ガスを0.5～1.5容積%を含有する混合ガス雰囲気中において、1050℃～1150℃の温度範囲で熱処理を行う熱処理工程とを有する触媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、触媒層と空間を交互に配置し、触媒とガスとの接触分解と空間部での拡散混合による未分解ガスの均等化を繰り返すことで、効率良く浄化が進行できる触媒体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の酸化触媒体は、セラミック焼結体、多孔状のブロックやハニカム担持体の表層に活性アルミナ等の大表面積を有する無機微粒子と貴金属類とを混合したスラリーを焼結担持したものや、セラミック繊維堆積ペーパーのハニカム状成形体に酸化マンガンを主体とする成分を吸着担持したものがあつた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の触媒体の中でセラミック焼結体や多孔状のブロックではガスの通過に対して圧力損失が大きく、これを少なくすると浄化能力が不足する。また、熱容量が大きく、浄化能力を発揮するために必要な温度に到達させるのに時間を要し、迅速性に欠けていた。また、ハニカム状の担持体ではシェルが独立した隔壁で形成されているため、濃度の濃いガスは隣接するシェル間で拡散できず未浄化の状態放出されるものであつた。触媒種として酸化マンガン主体とする触媒体は耐熱限界が500℃程度であり、多量の水蒸気を含む排ガス、例えば魚や肉焼き時の煙等の浄化目的には500℃以上を必要とすることから使用に耐えなかつた。また排気ガス量が多い場合は浄化が不十分となり酢酸臭やホルムアルデヒド臭を排出するものであつた。

【0004】本発明はこのような従来の触媒体が有している課題を解決するもので、熱容量が小さく浄化能力に優れ、300～1000℃の温度範囲で使用可能な触媒体を提供することを目的としている。

【0005】また、水蒸気に影響されることなく且つ300～1000℃の温度範囲で高活性が確保できる触媒表面層を形成する触媒体の製造方法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明の手段の一つは、加熱不動態化皮膜を有する金属基材の上に設けられ、少なくともセリウムとアルミニウムとを含有する焼結酸化物によるアンダーコート層と、アンダーコート層の上に設けられた貴金属触媒層とを有する触媒体とする。

【0007】また他の手段は、加熱不動態化皮膜を有す

る金属基材の上に設けられ、少なくともバリウムとセリウムとアルミニウムとを含有する焼結酸化物によるアンダーコート層と、アンダーコート層の上に設けられた貴金属触媒層とを有する触媒体とする。

【0008】また他の手段は、少なくともセリウムとアルミニウムとを含有する焼結酸化物と、コロイド状アルミナもしくはコロイド状シリカとの混合水分散スラリーを加熱不動態化皮膜を有する金属基材に塗布し、乾燥焼成後にジニトロジアンミン貴金属硝酸塩水溶液を塗布含浸し、その後乾燥焼成することを特徴とする触媒体の製造方法とする。

【0009】また他の手段は、少なくともバリウムとセリウムとアルミニウムとを含有する焼結酸化物と、コロイド状アルミナもしくはコロイド状シリカとの混合水分散スラリーを加熱不動態化皮膜を有する金属基材に塗布し、乾燥焼成後にジニトロジアンミン貴金属硝酸塩水溶液を塗布含浸し、その後乾燥焼成することを特徴とする触媒体の製造方法とする。

【0010】

【発明の実施の形態】請求項1記載の発明は、加熱不動態化皮膜を有する金属基材の上に設けられ少なくともセリウムとアルミニウムとを含有する焼結酸化物によるアンダーコート層と、アンダーコート層の上に設けられた貴金属触媒層とを有する触媒体とすることにより、活性の高い触媒層を形成し、且つ加熱不動態化皮膜を有する金属基材への強固な密着性を持たせるアンダーコート層を有しているので、従来に比べて浄化能力と耐久能力が共に優れた触媒体を提供できるものである。

【0011】また、請求項2記載の発明は、加熱不動態化皮膜を有する金属基材の上に設けられ、少なくともバリウムとセリウムとアルミニウムとを含有する焼結酸化物を有するアンダーコート層と、アンダーコート層の上に設けられた貴金属を有する触媒層とを有する触媒体とすることにより、活性の高い触媒層を形成し、且つ加熱不動態化皮膜を有する金属基材への強固な密着性を持たせるアンダーコート層を有しているので、従来に比べて触媒能力と耐久能力の双方に優れた触媒体を提供できるものである。

【0012】また、請求項3記載の発明は、加熱不動態化皮膜を有する金属基材は板厚が0.1mm程度の薄板のステンレス鋼によるエキスパンドメタルとし、この開孔部分をガスが通過する。エキスパンドメタルは種々の形態に屈折した触媒を対抗する2面を開口とする状態に断熱材を装着して触媒体を包囲することから、ガスを触媒体外に漏洩することなくガス通過時には触媒体への接触と拡散の繰り返しが確実に行えることになるため完全な浄化を可能にする。

【0013】また、板厚が0.1mm程度の薄板によりエキスパンドメタルとして触媒の基材とすることから、熱容量は従来のセラミックハニカム基材に比較して同容

積比で1/3以下にできる。従って浄化性能を発揮するのに必要な温度域に迅速な昇温が可能になる。

【0014】また、従来のハニカム状の基材ではシェルが独立した隔壁で形成されているため、濃度の濃いガスは隣接するシェル間で拡散できず未浄化の状態で放出されるものであったが、本発明の触媒体製造方法によれば触媒層を高濃度のガスが通過する時、浄化とガスの拡散混合均等化が繰り返行われることから浄化性能の格段の向上が可能となる。

【0015】金属基材は耐熱ステンレス鋼を使用する場合、もともと1000℃～1100℃または1050℃～1150℃の希薄な酸化雰囲気中で焼鈍することにより、加熱不動態酸化被膜を形成するので、触媒能力が喪失する温度が500℃である従来の酸化マンガンによる触媒に比較して、基材が1150℃程度まで使用を制限されることはない。

【0016】請求項4記載の発明は、金属基材はステンレス鋼とし、CrとMoの重量含有率の合計が組成式(Cr+4Mo)において25重量%以上であるものとし、耐食性の大変高い基材を有する触媒体を提供することができる。

【0017】また、請求項5記載の発明は、少なくともセリウムとアルミニウムとを含有する焼結酸化物とコロイド状アルミナもしくはコロイド状シリカとの混合水分散スラリーを加熱不動態化皮膜を有する金属基材上に塗布し、乾燥焼成後に貴金属硝酸塩水溶液を塗布含浸し、その後乾燥焼成することを特徴とする触媒体の製造方法としているので、300～1000℃の温度範囲で浄化能力に優れた状態を長期間変化することなく維持するために活性の高い触媒層を形成し、且つ加熱不動態化皮膜を有する金属基材への強固な密着性を持たせるためアンダーコートは、少なくともセリウムとアルミニウムとを含有する焼結酸化物とコロイド状アルミナもしくはコロイド状シリカとの混合水分散スラリーを塗布し、乾燥焼結後にジニトロジアンミン貴金属硝酸塩水溶液を塗布含浸し、その後乾燥焼成することで触媒体を形成させることになる。

【0018】従って、熱容量が小さく、短時間で浄化性能を発揮できる温度域に昇温でき、更にガスの通過に対して触媒との接触による浄化と拡散が繰り返発生させることができるため従来に見られない浄化能力を発揮するものとなる。この触媒体の特質として、アンダーコートの焼結酸化物の成分としてセリウムを使用することで従来の酸化マンガン触媒で転化不良のために発生していたホルムアルデヒドを全く発生することなく完全に無臭の状態に浄化する能力を見だし、この効果を持たせている。

【0019】また、請求項6記載の発明は、少なくともバリウムとセリウムとアルミニウムとを含有する焼結酸化物とコロイド状アルミナもしくはコロイド状シリカと

の混合水分散スラリーを加熱不動態化皮膜を有する金属基材に塗布し、乾燥焼成後に貴金属硝酸塩水溶液を塗布含浸し、その後乾燥焼成することを特徴とする触媒体の製造方法としているので、極めて表層部分に貴金属の密度の高い触媒体を形成させることができる。従って従来に見られない浄化能力を発揮するものとなる。この触媒体の特質としてアンダーコート焼結酸化物の成分としてバリウムを使用することで従来の酸化マンガン触媒で転化不良のために発生していた酢酸臭気を全く発生することなく完全に無臭の状態に浄化する能力を有する触媒体を製造方法を提供することができる。

【0020】請求項7記載の発明は、貴金属硝酸塩の水溶液は、白金ジニトロジアンミン硝酸溶液とパラジウムジニトロジアンミン硝酸溶液の少なくともいずれか一方を含むことを特徴とすることにより、触媒体表層部分に高密度の触媒を形成する方法としているので、浄化すべきガスに含まれる水蒸気に影響されることなく、且つ300～1000℃の温度範囲で高活性を示す触媒体の製造方法を提供することができる。

【0021】請求項8記載の発明は、加熱不動態化皮膜を有する金属基材は、少なくとも雰囲気中の酸素が0.05～0.2容積%含有するガス中で加熱焼鈍処理したものである。この加熱焼鈍処理により大きく三つの効果が得られた。まず、第1の効果は、黒色状メッキ様の凹凸のある酸化不動態被膜が形成されることにより、アンダーコートの塗布焼成時にこの成分であるセリウム・酸化アルミニウム複合酸化物、あるいはバリウム・セリウム・酸化アルミニウム複合酸化物と金属基材との相互密着が投錨効果により強固になる。

【0022】第2の効果は、この酸化不動態は平均膜厚が3～4μmのクロム酸化物被膜なので、耐食性が高く、触媒体を通過する酸、アルカリ成分や、食塩あるいは硫黄化合物などの腐食性化合物に対しても金属基材が損なうことなく耐食性の高い基材を提供できる。

【0023】第3の効果は、焼鈍効果であり、ステンレス鋼のエキスパンドメタル加工における加工硬化を焼鈍することができる。

【0024】請求項9記載の発明は、金属基材の表面を脱脂洗浄する洗浄工程と、金属基材の表面から水分を除去する水分除去工程と、窒素ガスを82～86容積%、水素ガスを2～4容積%、一酸化炭素ガスを2～4容積%、二酸化炭素ガスを9～11容積%および酸素ガスを0.05～0.2容積%を含有する混合ガス雰囲気中において、1000℃～1100℃の温度範囲で熱処理を行う熱処理工程とを有する触媒体の製造方法としたものである。

【0025】当焼鈍処理により、黒色状メッキ様の凹凸のある加熱不動態皮膜が形成され、アンダーコートの塗布焼成時にこの成分であるセリウム・酸化アルミニウム複合酸化物或いはバリウム・セリウム・酸化アルミニウ

ム複合酸化物との相互密着が発生するため、金属基材上にアンダーコートが強固に密着保持し続ける形態を可能にし、さらに基材上に形成させた加熱不動態化皮膜が耐食性を発揮する触媒体を製造することができる。

【0026】また、該ステンレス鋼のエキスパンド加工における加工硬化を焼鈍することができる。これは、都市ガスを雰囲気ガス原料とした発熱型雰囲気ガス発生装置（DXガス装置）によって実施することができる。

【0027】請求項10記載の発明は、加熱不動態化皮膜を有する金属基材の表面を脱脂洗浄する洗浄工程と、金属基材の表面から水分を除去する水分除去工程と、窒素ガスを40～50容積%、水素ガスを13～19容積%、一酸化炭素ガスを13～19容積%、二酸化炭素ガスを20～24容積%および酸素ガスを0.5～1.5容積%を含有する混合ガス雰囲気中において、1050℃～1150℃の温度範囲で熱処理を行う熱処理工程とを有する触媒体の製造方法としたものである。

【0028】当焼鈍処理により、請求項8ないし9で記載した酸化不動態被膜とほぼ同様な被膜が形成される。また、走査型電子顕微鏡とオージェ電子分光法により、表面の凹凸状態がほぼ同じ形態であることと、酸化不動態被膜の膜厚が、3～4μmであることと、その元素組成がクロム酸化物であることを分析結果より確認している。

【0029】すなわち、黒色状メッキ様の凹凸のある加熱不動態皮膜が形成され、アンダーコートの塗布焼成時にこの成分であるセリウム・酸化アルミニウム複合酸化物或いはバリウム・セリウム・酸化アルミニウム複合酸化物との相互密着が発生するため、金属基材上にアンダーコートが強固に密着保持し続ける形態を可能にし、さらに基材上に形成させた加熱不動態化皮膜が耐食性を発揮する触媒体を製造することができる。

【0030】また、エキスパンドメタル加工の加工硬化も十分に焼鈍されていた。これは、プロパンガスと二酸化炭素ガスと空気を原料とした吸熱型連続熱処理炉（RXガス装置）によって実施することができる。

【0031】

【実施例】

（実施例1）以下本発明の一実施例について、図1を参照しながら説明する。図1において1は耐食性ステンレス鋼NAR-FC-4（22Cr-2Mo；住友金属工業製）による幅200mmのエキスパンドメタル（通称ラス網・板厚み0.1mm、L目3mm、S目1.5mm）を20mmの間隔で6回繰り返し屈折したものである。このエキスパンドメタルはフープ状の板をかまぼこ形の刃で打ち抜くことで順次押し広げられ網目状の構造が得られる。これを図1（a）の形状に屈折加工して切断する。次にDX処理またはRX処理を行うことで不動態化皮膜を基材表面に形成させる。

【0032】まず、DX処理は、都市ガスと空気を理論

空気比以下で燃焼させ、燃焼排ガス中の水分を除湿した後、1050℃の電気炉中に充填させこの雰囲気下で、加熱焼鈍処理をするものである（雰囲気ガス発生は大阪ガス株式会社製の装置を使用）。

【0033】一方、RX処理は、プロパンガスと二酸化炭素と空気を1対3.5対10の容積比で混合させたガスを加熱した触媒中を通過させて酸化させた後、1100℃の電気炉中に充填させこの雰囲気下で、加熱焼鈍処理をするものである（有限会社ケーアイエス製の装置を使用）。

【0034】DX処理またはRX処理を施した基材全体に後述するアンダーコートスラリーを3.5g塗布した後、130℃×20分乾燥、600℃×20分焼成し、アンダーコート層を形成した。次に、4.5重量%のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液と4.5重量%のジニトロジアンミンパラジウム硝酸水溶液とを1/2の比で混合し4.4g（貴金属重量として1.0g/基材1リットル）塗布した。

【0035】その後、130℃×20分乾燥、600℃×20分焼成し触媒2を作製した。さらに、図1（b）に示すように、向かい合う2面が開口となるようにセラミックウール断熱材3を巻き付け触媒ブロックを構成した。

【0036】次に、アンダーコートスラリーの調製について詳述する。まず、焼結酸化物Aは、次のようにして調製した。水酸化アルミニウムを720重量部、硝酸セリウム・6水和物を217重量部、炭酸バリウムを38重量部、イオン交換水を1520重量部として混合後100℃で乾燥、連続して1000℃にて60分焼結後冷却して粉碎し、焼結酸化物Aを得た。

【0037】スラリー組成物Bは、次のように調製した。前記焼結酸化物Aを400重量部、硝酸アルミニウム9水和物を50重量部、コロイド状アルミナを80重量部、イオン交換水を460重量部に分散を促進するために微量の表面活性剤を添加した。これを2リットルボールミルで5時間粉碎してB型回転粘度計（東京計器社製）で測定したところ、粘度105CP/25℃、平均粒度分布4.1ミクロン（島津製作所製粒子径測定装置）のアンダーコートスラリーを得た。この製造フローチャートを図2に示す。

【0038】このようにして作製した本発明の触媒体の断面構成を模式図で図3に示した。この図において、5はエキスパンドメタル基材、5aは加熱不動態化皮膜、6はアンダーコート層、7は貴金属触媒層である。

【0039】また、エキスパンドメタルを種々の形状に屈折した触媒を対抗する2面を開口としたセラミックウール断熱材を枠として図1（b）に示すような触媒ブロックを製造できることから、実用時ガスの触媒体からの漏洩が防げ、良好な浄化状態を得ることができる。

【0040】以下、本触媒体の浄化性能測定装置を図4に示した測定装置を参照して説明する。10はガス発生器の本体（空気ベースの1%プロパンガスボンベまたはフィッシュロースタ（松下電器産業社製RT-550）とから構成）、11は本発明の触媒体、13セラミックウール断熱材、9はガス発生器からの導入管、12は触媒体加熱ヒータ、13は浄化ガスの排出口を備えた触媒体保持ガイドである。

【0041】次に、この動作を説明する。図4において測定用ガス8のプロパンガスボンベより空気ベースのプロパン1容量%ガスを空間スピード（SV値）15000/h（触媒の体積に対する1hr当りのガス流量負荷）とし、ガス発生器の本体10から流入するガスをガイド9に配置しているヒータ12により加熱した触媒体11に導入する。触媒体11の温度は200～1000℃の間変化させて浄化の状態を排出口14より流出するガスについて、図に示していない炭化水素濃度測定装置（島津製作所製MHC-2）により測定した。触媒体11により浄化して排出するガス中の酢酸とホルムアルデヒドの濃度を北川式ガス検知管により測定した。

【0042】これと同様にして、ガス発生器10をフィッシュロースタに変えてさんま3匹を20分間調理し、発生する煙の浄化の状態を測定した。比較品として作製したセラミックペーパーハニカム（シェル数・300個/平方インチ）を基材とし、二酸化マンガンに触媒種とした触媒体により、上記と同様にして浄化性能を測定した。また、両触媒を600℃×500時間保持した後、上記と同様にして浄化性能を測定しこれらの結果を（表1）に示す。

【0043】

【表1】

触媒体の種類	触媒体温度 (℃)	プロパンガス浄化後の炭化水素濃度 (ppm)		さんま調理後の炭化水素濃度 (ppm)		同左煙の排出 (目視)		15重量%エチルアルコール水溶液の浄化検知管 (ppm)	
		初期	600℃×500時間保持後	初期	600℃×500時間保持後	初期	600℃×500時間保持後	酢酸	ホルムアルデヒド
発明品	200	160	170	240	210	少出	少出	—	—
	300	30	40	120	145	なし	なし	なし	20
	400	20	30	40	50	同上	同上	同上	なし
	500	2	4	0	7	同上	同上	同上	同上
	600	0	0	0	0	同上	同上	同上	同上
	700	0	0	0	0	同上	同上	同上	同上
	800	0	0	0	0	同上	同上	同上	同上
	900	0	0	0	0	同上	同上	同上	同上
	1000	0	0	0	0	同上	同上	同上	同上
比較品	200	300	400	560	720	少出	大出	—	—
	300	150	140	340	380	同上	同上	20	730
	400	80	90	130	160	なし	同上	10	300
	500	10	40	0	125	なし	少出	なし	40
	600	30	50	10	85	なし	なし	同上	なし

【0044】(表1)に示しているように、初期の状態は比較品に対して本実施の形態の触媒体はプロパンガス浄化性能、さんま3匹を調理した時の浄化性能及び煙の排出状態から明らかなように本発明品が優れている。また600℃にて500時間連続保持後の性能も明らかに本実施例が優れている。魚のかす漬けや調理酒、本みりんの使用を想定した15重量%のエチルアルコール30gの浄化による酢酸とホルムアルデヒドの排出状態を試験した結果も(表1)に併記した。この結果からも明らかに本発明品が優れており、特に酢酸の浄化能力に優れている結果を示している。

【0045】なお、触媒の重量は実施例1の触媒体が20g(容積200cc)、比較品が85g(容積200cc)であり、基材はそれぞれ金属とセラミックの熱伝導率の違いによるため、上記に示すフィッシュロースターに装着した場合の通電開始からの触媒体の昇温時間は400℃到達時点でそれぞれ5分と13分であり、本発明品の昇温立ち上がり速度が速いことを示している。

【0046】本実施例に示したアンダーコート用材料と

して、コロイド状シリカを使用してもこれと同等の密着強度及び浄化性能を発揮するものである。また触媒の折り曲げ方法として本実施例に示した以外に同等の性能を発揮する形状として図5に示すものが有効である。

【0047】(実施例2)触媒体の製造工程については概略は同じであるが、アンダーコートスラリーの調製方法のみ異なっているので、以下にこの調製方法を詳述する。

【0048】アンダーコートスラリーは以下のようにして調製した。すなわち、水酸化アルミニウムを940重量部、硝酸セリウム・6水和物を348重量部、イオン交換水を19.20重量部とし、混合後100℃で乾燥、連続して900℃にて60分焼結後冷却して粉碎し、焼結酸化物Bを得た。

【0049】さらに、前記焼結酸化物Bを400重量部、硝酸アルミニウム9水和物を50重量部、コロイド状アルミナを120重量部、イオン交換水を480重量部に分散を促進するために微量の表面活性剤を添加した。

【0050】これを2リットルボールミルで5時間粉碎してB型回転粘度計（東京計器社製）で測定したところ、粘度105CP/25℃、平均粒度分布4.1ミクロン（島津製作所製粒子径測定装置）のアンダーコートスラリーを得た。この製造フローチャートを図6に示す。

【0051】このようにして得られた触媒体は、実施例1で得られる触媒体に比べて、200～1000℃の温度範囲において、プロパンガス浄化性能、さんま3匹調理後の浄化性能、煙の排出は同等の性能を示すものであるが、15重量%エタノール水溶液の浄化性能は酢酸5ppm、ホルムアルデヒド検出なしの結果を示した。従って、ホルムアルデヒドの浄化に特異性を示す触媒体を持たずのものである。

【0052】（実施例3）次に、混合ガス雰囲気中において、熱処理を行う熱処理工程について詳述する。前記混合ガスの組成が不活性ガスとして、窒素が80～88容積%、水素ガスが1～5容積%、一酸化炭素ガスが1～5容積%、二酸化炭素ガスが5～15容積%、酸素ガスが0.05～0.2容積%であり、熱処理温度を1000℃～1100℃としたものについて、熱処理後の金属基材の表面組成をX線マイクロアナライザーで測定したところ、表面にはCrと酸素が偏析していることが確かめられた。

【0053】また、断面方向からCrと酸素の表面偏析層を走査電子顕微鏡を用いて観察したところ、およそ3μmの膜厚を有しているものである。また第2の処理条件、雰囲気ガスの組成が、不活性ガスとして、窒素が41～49容積%、水素ガスが14～18容積%、一酸化炭素ガスが14～18容積%、二酸化炭素ガスが17～27容積%、酸素ガスが0.50～1.50容積%であり、熱処理温度を1050℃～1150℃としたものについても、同様な分析結果を得ているものである。

【0054】この方法が効果的な理由は、第1に雰囲気中に水素ガス・一酸化炭素ガス・二酸化炭素ガスが適量含有されていることである。すなわち、これらのガスは、表面に耐食性有害な鉄酸化物が形成されないような還元効果を有しているが、クロム酸化物に対する還元作用は有していないものである。

【0055】第2に、水素ガス・一酸化炭素ガス・二酸化炭素ガスが存在し、かつ少量で適量の酸素ガスが含有されていることである。このため、酸化反応と還元反応とが適正に平衡して行われ、フェライト系ステンレス鋼の表面に優先的にCr酸化物不動態皮膜が形成されるものである。

【0056】また第3に、雰囲気ガスの組成条件と熱処理温度とが適正に組み合わされていることである。つまり上記第1の熱処理条件では、不活性ガスとして窒素を80～88容積%、水素ガスを1～5容積%、一酸化炭素ガスを1～5容積%、二酸化炭素ガスを5～15容積

%および酸素ガスを0.05～0.2容積%の混合雰囲気ガスから構成し、1000℃～1100℃の温度で熱処理するのに対して、第2の熱処理条件では、不活性ガスとして窒素を41～49容積%、水素ガスを14～18容積%、一酸化炭素ガスを14～18容積%、二酸化炭素ガスを17～27容積%および酸素ガスを0.50～1.50容積%から構成し、1050℃～1150℃の温度で熱処理しているものである。

【0057】この第2の熱処理条件では、不活性ガスの濃度は低くなるが、その分、鉄酸化物の還元効果がある水素ガス・一酸化炭素ガス・二酸化炭素ガスの濃度を高めているため、第1の熱処理条件に対して多少酸素ガスの濃度を高め、やや高温側で熱処理を行っているため、同様にCr酸化物不動態皮膜が形成されと考えられる。

【0058】なお前記第1の熱処理は、ガス雰囲気を調整した電気炉のバッチ処理でも、都市ガスを雰囲気ガス原料とした発熱型雰囲気ガス発生装置（DX装置）でも実現可能である。また前記第2の熱処理条件については、同じくガス雰囲気を調整した電気炉のバッチ処理でも、LPGと二酸化炭素と空気とを雰囲気ガス原料とした吸熱型ガス発生装置（RX装置）でも実現可能である。

【0059】なお、上記各実施例では、フェライト系ステンレス鋼NAR-FC-4（22Cr-2Mo；住友金属工業製）を金属基材に用いたが、この焼鈍条件では、CrとMoの重量含有率の合計が組成式、（Cr+4Mo）において、25重量%以上であるステンレス鋼、例えば、SUS444（19Cr-2Mo）や、SUSXM27（26Cr-1Mo）などのフェライト系ステンレス鋼や、SUS316（18Cr-12Ni-2.5Mo）などのオーステナイト系ステンレス鋼でも有効であった。

【0060】

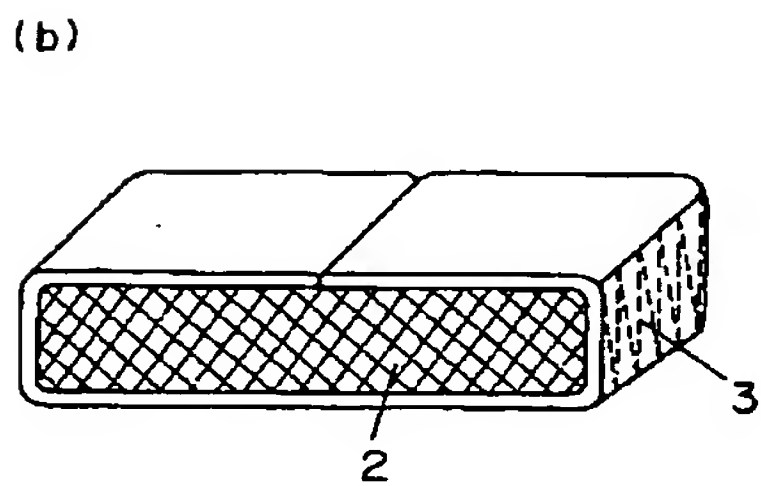
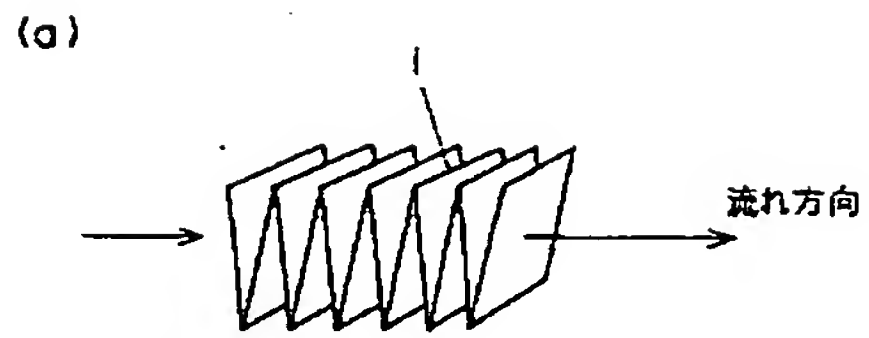
【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、活性の高い触媒層を形成し、且つ加熱不動態皮膜を有する金属基材に強固な密着性を持たせる少なくともセリウムとアルミニウムとの焼結酸化物によるアンダーコート層とアンダーコート層の上に設けられた貴金属触媒層を有しているので、従来に比べて触媒浄化能力と耐久性に優れた触媒体を提供できるものである。また、ホルムアルデヒドの浄化性能に優れている触媒体を提供できる。

【0061】請求項2記載の発明によれば、活性の高い触媒層を形成し、且つ加熱不動態性を持たせる少なくともバリウムとセリウムとアルミニウムとの焼結酸化物によるアンダーコート層とアンダーコート層の上に設けられた貴金属触媒層を有しているので、従来に比較して触媒浄化能力と耐久性に優れた触媒体であり、また、ホルムアルデヒドはもちろんのこと特に酢酸の浄化性能に優れている触媒体を提供できる。

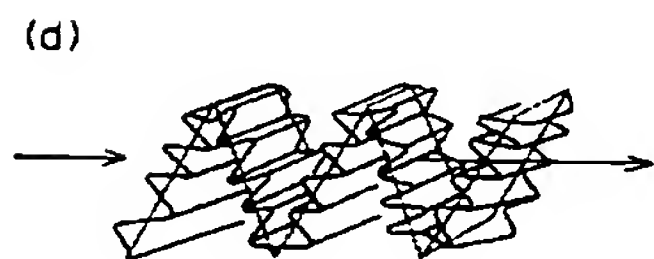
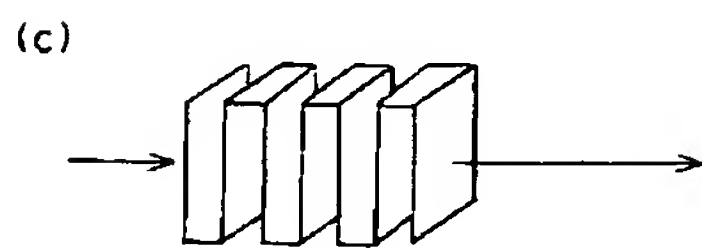
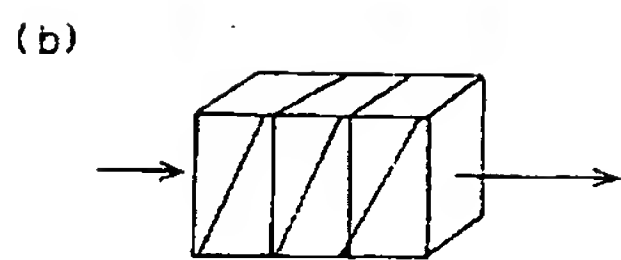
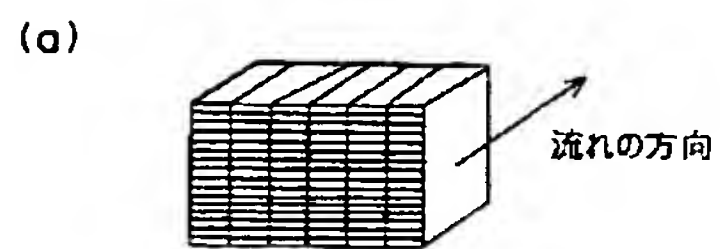
【００６７】請求項７記載の発明によれば、貴金属硝酸塩の水溶液は、白金ジニトロジアンミン硝酸溶液とパラジウムジニトロジアンミン硝酸溶液の少なくともいずれ

5 金属基材
5 a 加熱不動態化皮膜
6 アンダーコート層
7 触媒層

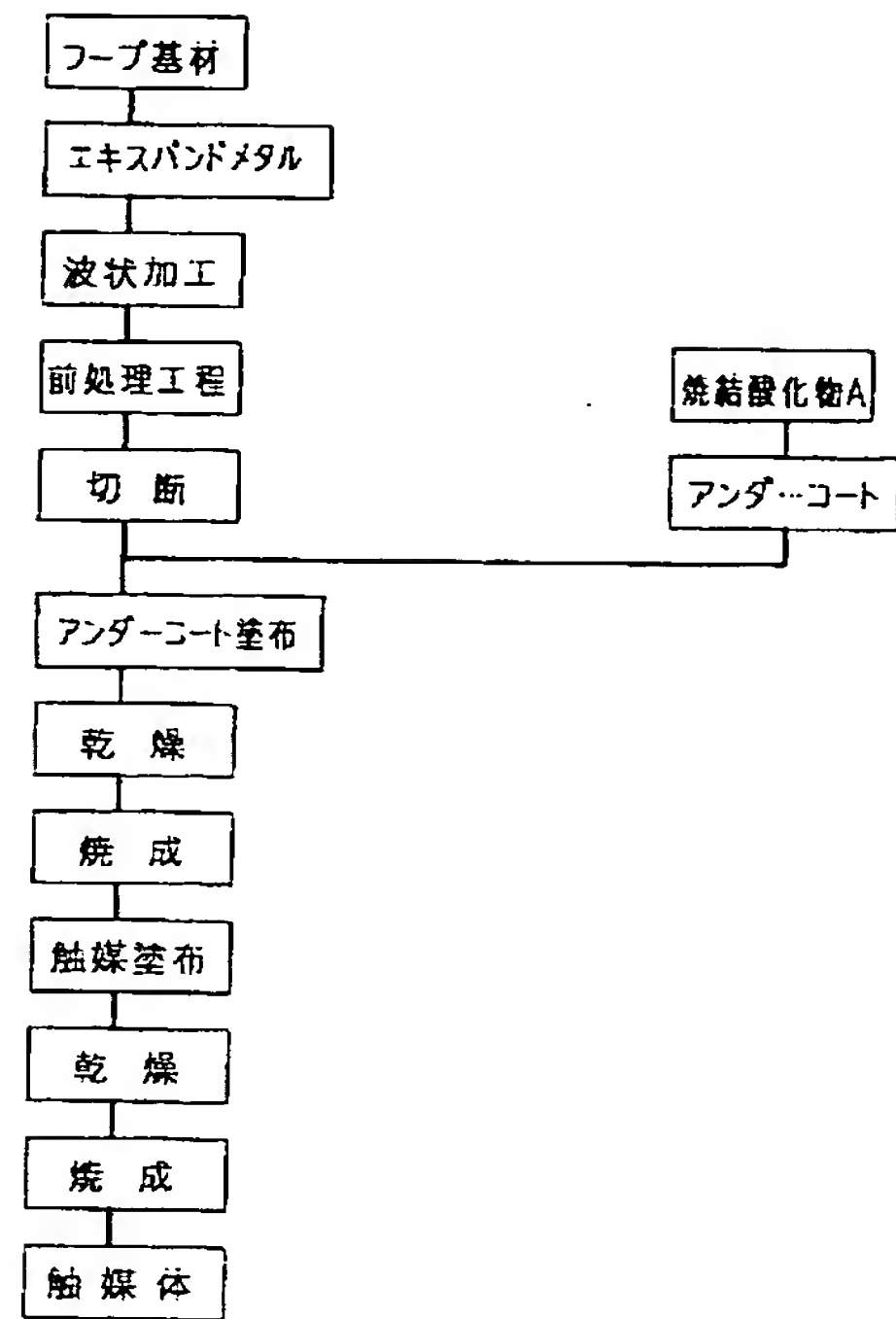
【図 1】



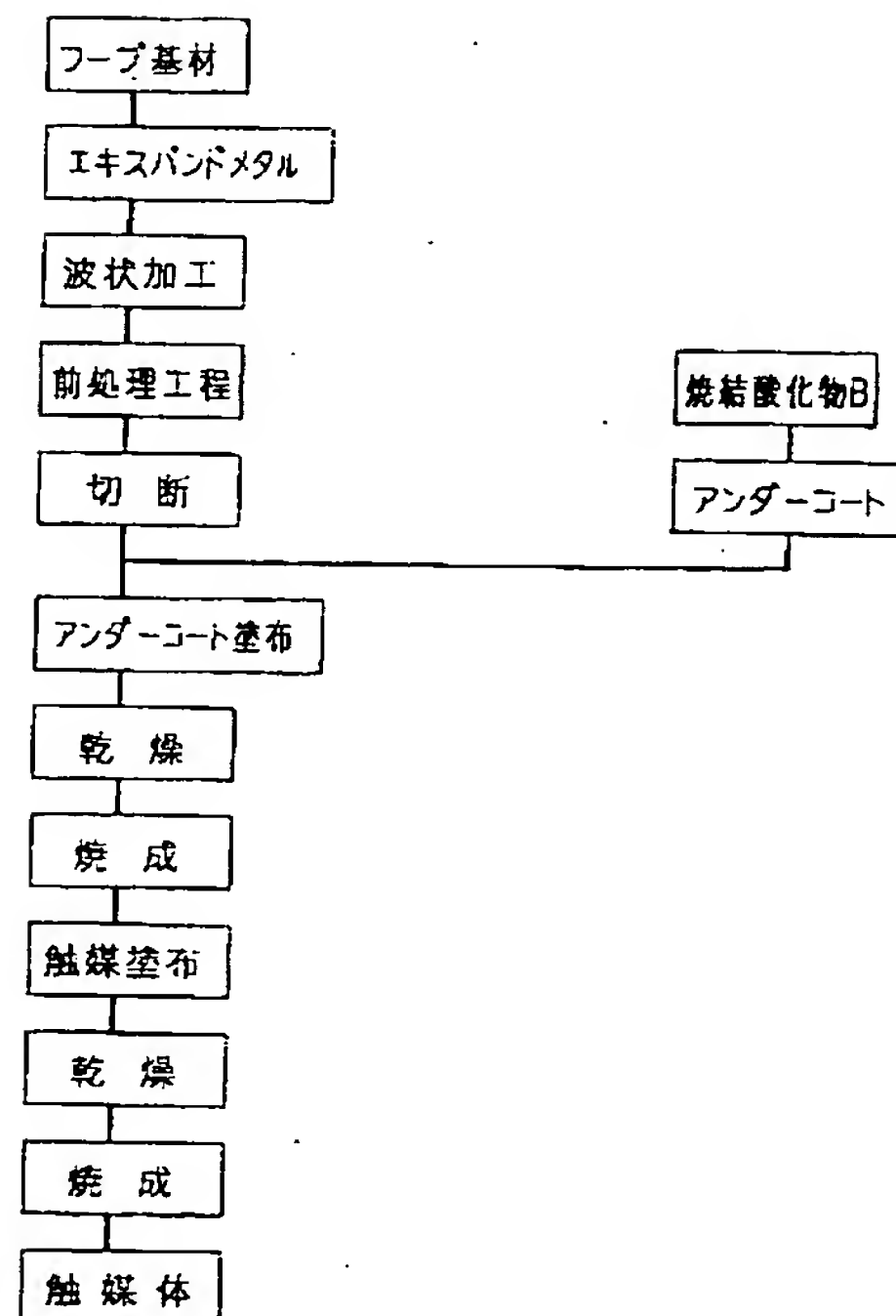
【図 5】



【図 2】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 徳満 修三
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 松尾 博
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 木本 憲志
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.